

in der A, R¹, R², R³, X und Y die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung.

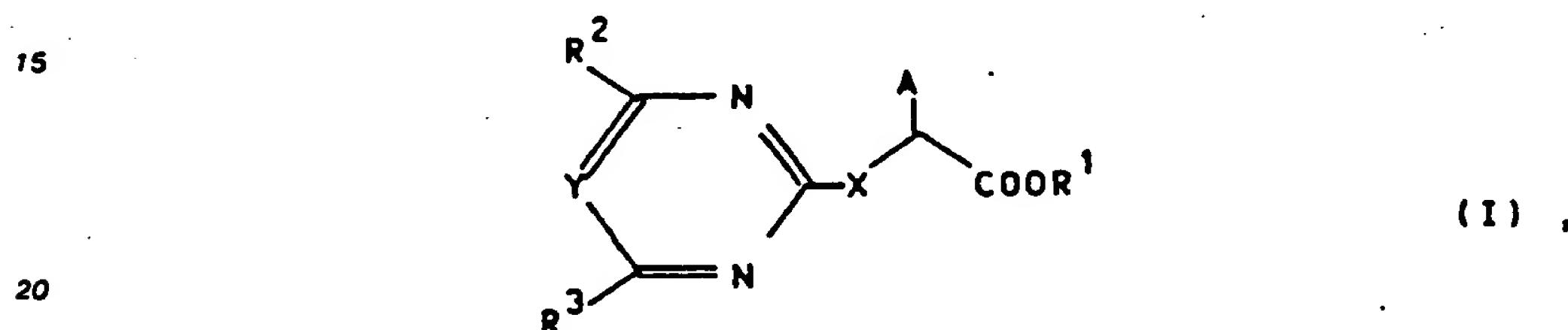
SUBSTITUIERTE α -PYRIMIDINYLOXY(THIO)- UND α -TRIAZINYLOXY-(THIO)CARBONSÄUREDERIVATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS MITTEL MIT HERBIZIDER, FUNGIZIDER UND PFLANZENWACHSTUMREGULIERENDER WIRKUNG

Die Erfindung betrifft neue substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)-carbonsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung.

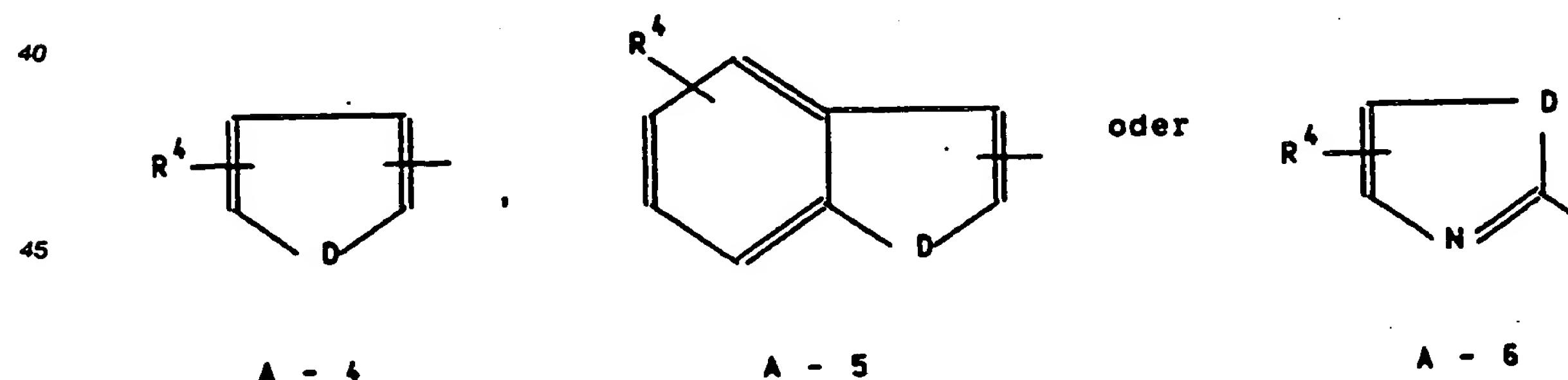
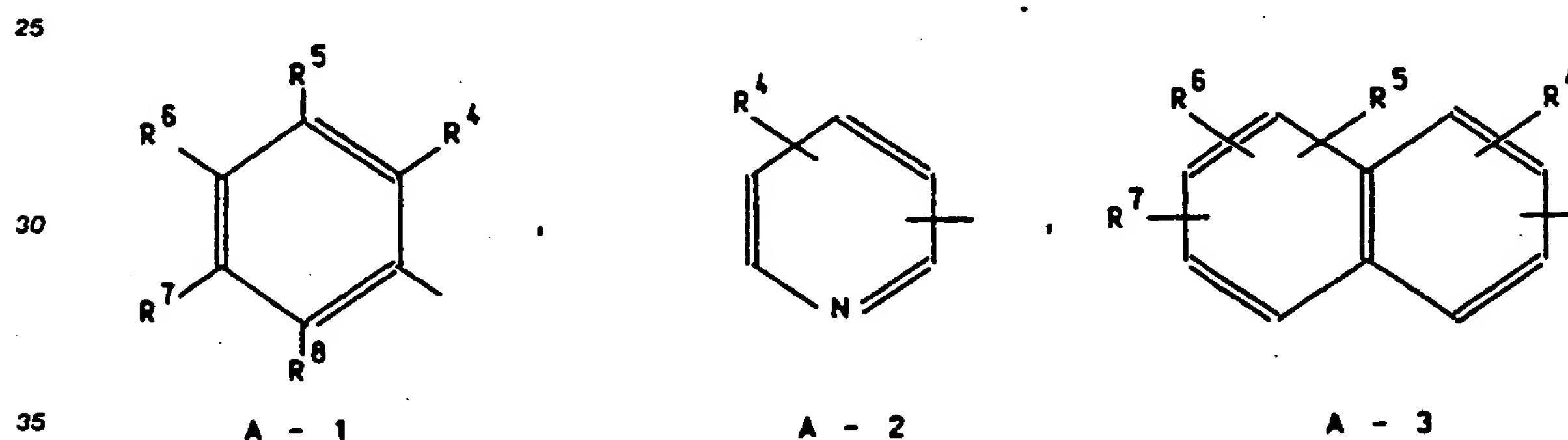
Es ist bereits bekannt, daß Pyrimidin- und Triazinderivate eine herbizide Wirkung besitzen (EP-5 Anmeldungen 0 223 406, 0 249 707, 0 249 708, 0 287 072, 0 287 079 und 0 347 811). Häufig ist jedoch die Herbizidwirkung der bekannten Verbindungen nicht ausreichend, beziehungsweise es treten bei entsprechender Herbizidwirkung Selektivitätsprobleme in landwirtschaftlichen Hauptkulturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und die in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen 10 sind.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I



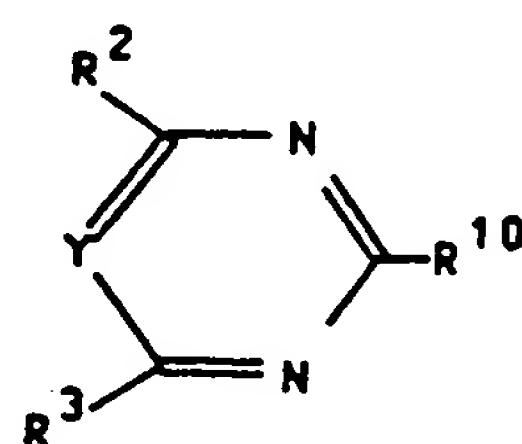
in der A eine der Gruppen A - 1 bis A - 6 der allgemeinen Formeln



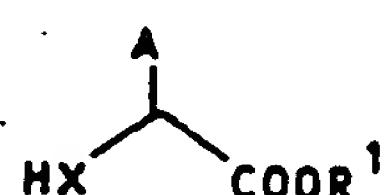
50 einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen unverzweigten C₂-C₆-Alkenylrest, einen Cyclopropylrest, einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₃-C₆-Cycloalkylrest oder einen am aliphatischen Kohlenstoffatom durch Wasserstoff oder Methyl und C₁-C₄-Alkoxy oder

Halogen substituierten Benzylrest,
 D ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe -NR⁹-,
 R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen Benzylrest,
 R² einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylothiorest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest,
 5 einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom,
 R³ einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylothiorest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest,
 einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom, mit der Einschränkung, daß die Reste R² und R³ nicht
 beide Methyl und nicht einer Methyl und der andere tert.-Butyl bedeuten, wenn A unsubstituiertes Phenyl, X
 Schwefel und Y eine Methingruppe sind,
 10 R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-
 alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-
 alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-
 15 alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-
 alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-
 alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,
 20 R⁹ ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest,
 X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, mit der Einschränkung, daß X nicht Sauerstoff bedeutet, wenn
 A Allyl ist, und
 Y eine Methingruppe oder ein Stickstoffatom, mit der Einschränkung, daß Y keine Methingruppe bedeutet,
 wenn A Allyl ist, und
 25 eine Methingruppe oder ein Stickstoffatom, mit der Einschränkung, daß Y keine Methingruppe bedeutet,
 wenn A 1-Chlorethyl oder 1-Methyl-2,2,2-trifluorethyl ist,
 bedeuten, sowie deren Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und organischen Ammoniumsalze und deren
 optische Isomere eine interessante herbizide, fungizide und pflanzenwachstumsregulierende Wirkung zei-
 gen.
 30 Die Bezeichnung Halogen umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod. Unter der Bezeichnung Alkalimetall ist
 Lithium, Natrium und Kalium, unter der Bezeichnung Erdalkalimetall Calcium, Strontium und Barium zu
 verstehen.
 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können zum Beispiel hergestellt
 werden, indem man

35 A) Verbindungen der allgemeinen Formel II

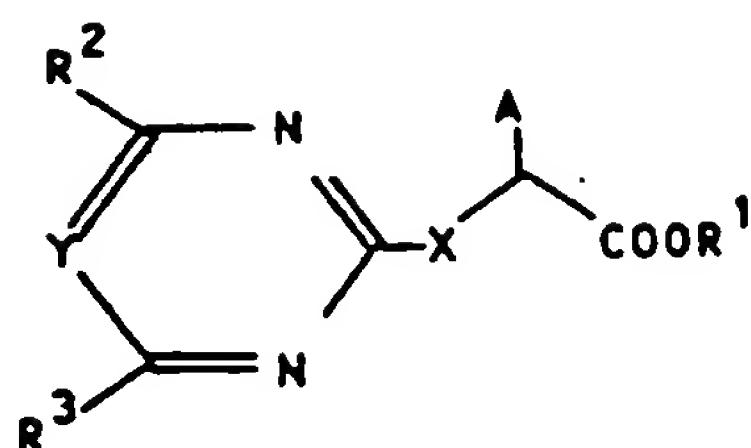


45 in der R², R³ und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben und R¹⁰ für ein
 Halogenatom, eine Alkylsulfonylgruppe oder eine Phenylsulfonylgruppe steht, mit Verbindungen der
 allgemeinen Formel III



55 in der A, R¹ und X die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, in einem
 geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer geeigneten Base umgesetzt, oder
 B) Verbindungen der allgemeinen Formel IV

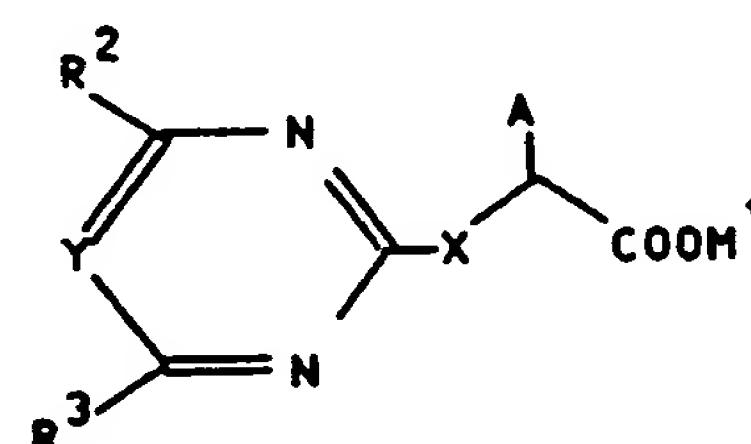
5



10

in der A, R¹, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem geeigneten polaren Lösungsmittel mit einer Alkalimetallbase oder einer Erdalkalimetallbase zu Verbindungen der allgemeinen Formel V

15

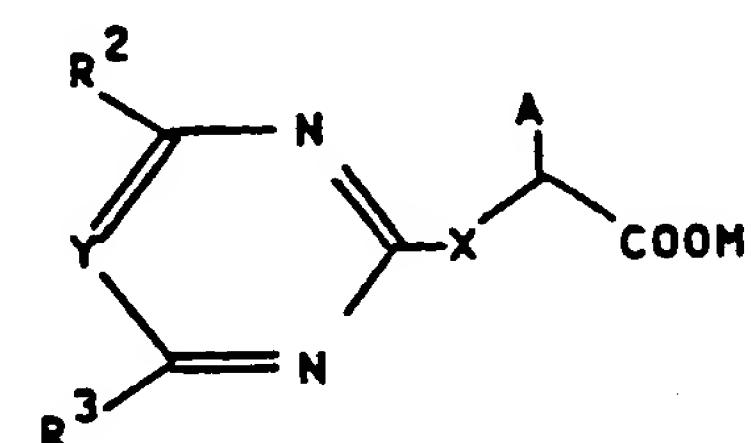


20

25

in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M¹ für ein Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms steht, umsetzt, oder C) Verbindungen der allgemeinen Formel V

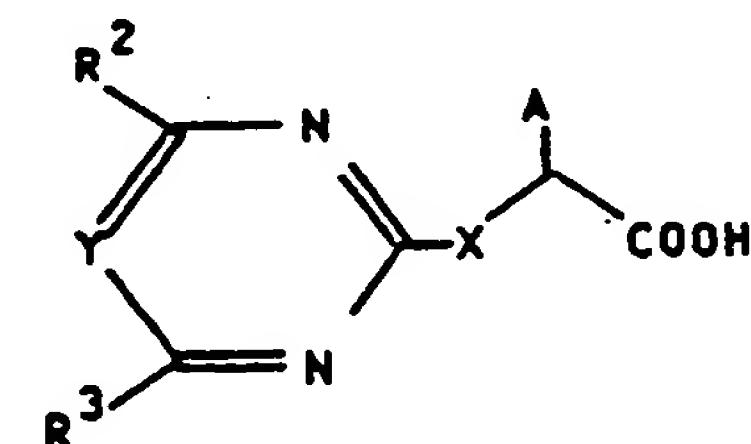
30



35

in der A, R², R³, M¹, X und Y die unter der allgemeinen Formel V angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Säure in einem geeigneten Lösungsmittel zu Verbindungen der allgemeinen Formel VI

40

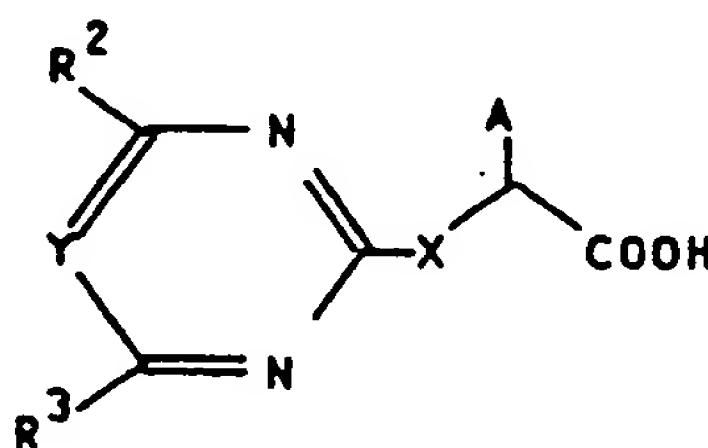


45

in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt, oder D) Verbindungen der allgemeinen Formel VI

55

5

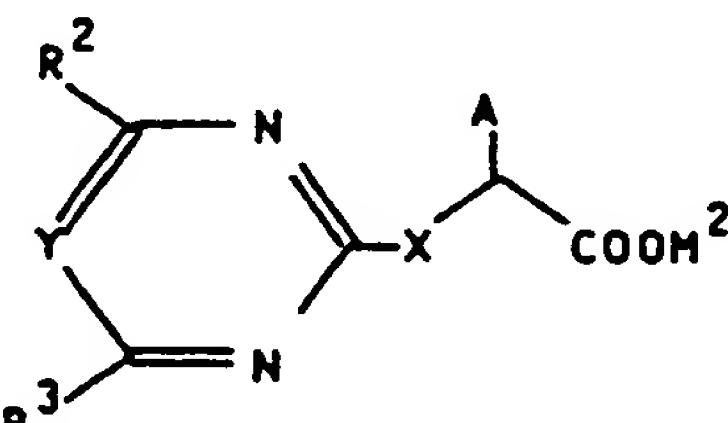


(VI),

10

in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Base in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Verbindung der allgemeinen Formel VII

15

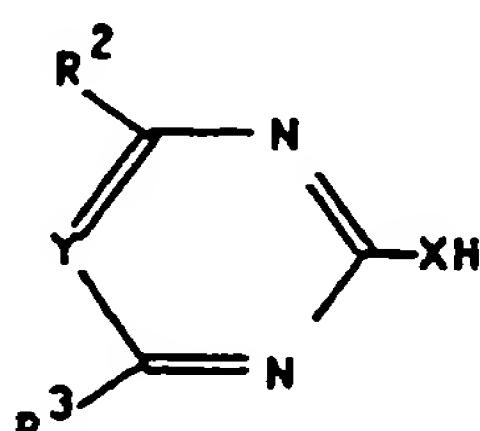


(VII),

20

in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M² für ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms oder eine organische Ammoniumgruppe steht, umsetzt, oder
E) Verbindungen der allgemeinen Formel VIII

30

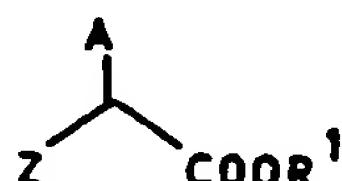


(VIII),

35

in der R², R³, x und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IX

40

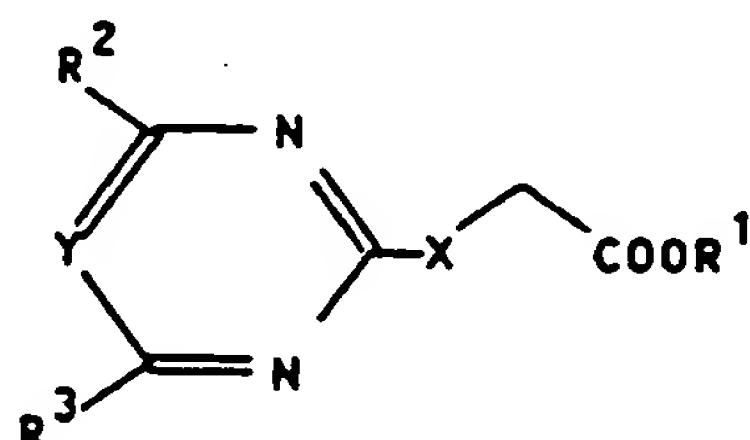


(IX),

45

in der A und R¹ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z für ein Halogenatom oder eine Alkylsulfonyloxygruppe steht, in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels und einer geeigneten Base umsetzt, oder
F) eine Verbindung der allgemeinen Formel X

50



(X),

55

in der R¹, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI

A¹ - R¹⁰ (XI),

in der A¹ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen für A mit Ausnahme der Gruppen A - 1 bis A - 6 hat und R^{1c} für ein Halogenatom, eine Alkylsulfonyloxygruppe oder Phenylsulfonyloxygruppe in einem geeigneten Lösungsmittel in Anwesenheit einer geeigneten Base umgesetzt.

Die einzelnen Verfahrensvarianten werden vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren sind Kaliumjodid und Oniumverbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen. Ebenfalls geeignet sind Polyglycolether, insbesondere cyclische, wie zum Beispiel 18-Krone-6, und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin. Bevorzugte Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, wie zum Beispiel Benzyltriethylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid.

Die Reaktionen lassen sich bei dem Druck der Umgebung durchführen, wenngleich sie auch bei erhöhtem beziehungsweise verminderter Druck durchgeführt werden können.

Die Verfahrensvariante A) wird bevorzugt in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Ethern, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketonen, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid, und in anderen Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Wasser, durchgeführt.

Als Base kann ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Karbonat, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat oder ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet werden.

Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die Reaktion kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, in einem Temperaturbereich von 120 bis 160°C, unter Verwendung eines Alkalimetallcarbonats, wie wasserfreies Kaliumcarbonat, durchgeführt werden.

Zur Herstellung der bei dieser Verfahrensvariante benötigten α-Hydroxy-beziehungsweise α-Mercapto-carbonsäurederivate können zum Beispiel folgende Literaturverfahren verwendet werden: J. Org. Chem. 33, 2565 [1968]; J. Amer. Chem. Soc. 95, 7146 [1973]; J. Chem. Soc. 1957, 3262; J. Org. Chem. 33, 1831 [1968]; Can. J. Chem. 60 [1982] 2707; Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2721.

Die Verfahrensvarianten B) und C) werden bevorzugt in Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, in Ketonen, wie Aceton oder Methylketonen, in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und einem polaren Lösungsmittel durchgeführt.

Als Base kann ein Carbonat, wie Natriumcarbonat, Kaliumkarbonat oder Calciumcarbonat und ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktionen liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 36 Stunden.

Falls R¹ in der allgemeinen Formel IV eine Benzylgruppe bedeutet, kann eine Verbindung der allgemeinen Formel VI auch durch katalytische Reduktion (Hydrierung) erhalten werden.

Für die Verfahrensvariante D) können als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Alkohole, wie Methanol,

Ethanol oder Isopropanol, Ether, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, oder Nitrile, wie Acetonitril, verwendet werden.

Als Base kann ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, ein Alkalimetalloder Erdalkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat, oder ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden. Als organische Base kann Ammoniak, ein Alkylamin (primäres Amin), ein Dialkylamin (sekundäres Amin) oder ein Trialkylamin (tertiäres Amin) verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktion liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 5 Minuten bis 10 Stunden.

Für die Verfahrensvariante E) können als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylo, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Ether, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, aprotische polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid und andere Lösungsmittel, wie Acetonitril, verwendet werden.

Als Basen können Alkalimetalle, wie Natrium oder Kalium, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydride, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, Carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, oder Metallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden.

Der Temperaturbereich der Reaktion liegt zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 5 Minuten bis 24 Stunden.

Die Verfahrensvariante F) wird vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Xylo, Tetrahydrofuran, Diethylether, Hexan, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, durchgeführt. Zur Deprotonierung der Verbindungen der allgemeinen Formel X können Basen, wie Natriumhydrid, Kaliumtertiärbutylat oder Lithiumdiisopropylamid verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -78 °C und der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die Reaktionszeit beträgt 0,5 bis 24 Stunden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel X sind in der Literatur beschrieben oder können nach in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt werden [Khim.-Farm. Zh. 16 (8), 931-4 (1982); Ukr. Khim. Zh. (Russ.Ed.) 49 (11), 1205-8 (1983); Fizol. Akt. Veshchestva, 18, 75-9 (1986); USSR-PS 791746].

Die nach den oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder verminderter Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion.

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose Flüssigkeiten sowie Kristalle dar, die löslich in Wasser, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Petrolether, Hexan, Pentan und Cyclohexan, gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylo, Ethern, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, Alkoholen, wie Methanol und Ethanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, und Sulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Wirkstoffe als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa,

Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum und Apera.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungsart im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,001 bis 5 kg/ha.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel verwendet werden. Sie beeinflussen auch das Pflanzenwachstum und können deshalb zur Wachstumsbeeinflussung von Kulturpflanzen eingesetzt werden. Einige dieser Wirkstoffe zeigen auch eine fungizide Wirkung.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbicide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 38, No. 3, 1989, unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts" aufgeführt sind.

15 Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

20 Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

25 Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

30 An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichts prozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

35 Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

40 Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

45 A) Spritzpulver

- 1.) 25 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 60 Gewichtsprozent Kaolin
- 10 Gewichtsprozent Kieselsäure
- 5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und dem Natriumsalz des N-Methyl-N-oleyl-taurins
- 2.) 40 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 25 Gewichtsprozent Tonminerale
- 25 Gewichtsprozent Kieselsäure
- 10 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und Alkylphenylpolyglycolethern

55 B) Paste

- 45 Gewichtsprozent Wirkstoff
- 5 Gewichtsprozent Natriumaluminumsilikat

15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycolether mit 8 Mol Ethylenoxid
 2 Gewichtsprozent Spindelöl
 10 Gewichtsprozent Polyethylenglycol
 23 Gewichtsprozent Wasser
 5 C) Emulsionskonzentrat
 25 Gewichtsprozent Wirkstoff
 15 Gewichtsprozent Cyclohexanon
 55 Gewichtsprozent Xylol
 10 5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und Nonylphenylpolyoxyethylen
 10 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Beispiel 1

15

2-(3-Methoxyphenyl)-2-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyloxy)-essigsäuremethylester

20 8 g (40,7 mmol) 2-(3-Methoxyphenyl)-glykolsäure-methylester werden in 100 ml Dimethylformamid gelöst und mit 2,8 g (20,4 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 20 minütigem Rühren gibt man 8,8 g (40,7 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin hinzu und erwärmt eine Stunde lang auf 90°C. Das Gemisch wird auf 100 ml Wasser gegeben und dreimal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Diisopropylether umkristallisiert.
 25 Ausbeute: 9,8 g = 73 % der Theorie
 Fp.: 97-100°C

Beispiel 2

30

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyloxy)-2-phenylessigsäure

35 5 g (16 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyloxy)-2-phenylessigsäure-methylester werden in 50 ml Wasser/Ethanol (1:1) gelöst und mit 0,9 g Kaliumhydroxid versetzt. Nach 16 stündigem Rühren bei Raumtemperatur extrahiert man mit Essigester. Die wäßrige Phase wird mit 10 %iger Salzsäure auf pH 2 angesäuert und mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat engt man die Essigesterphase ein und kristallisiert den erhaltenen Feststoff aus einem Diisopropylether/Essigester-Gemisch um.
 Ausbeute: 2,45 g = 51 % der Theorie
 40 Fp.: 158-161°C

Beispiel 3

45

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-4-pentensäure-methylester

50 1,22 g (12,2 mmol) Diisopropylamin werden in 10 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff vorgelegt und mit 7,8 ml (12,2 mmol) 1,6 M n-Butyllithium, gelöst in Hexan, bei -78°C bis -50°C versetzt. Nach 20 minütigem Rühren gibt man langsam 3 g (12,2 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-essigsäure-methylester, gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, zu der Reaktionslösung und röhrt noch 30 Minuten nach. Danach tropft man langsam 1,45 g (12,2 mmol) 3-Brompropen in die Lösung. Unter Röhren lässt man die Reaktionslösung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt noch 20 Stunden nach. Der Ansatz wird auf 100 ml Eiswasser gegeben und gründlich mit Essigester extrahiert. Die über Magnesiumsulfat getrocknete Essigesterphase wird eingedampft und anschließend durch Mitteldruckchromatographie mit Hexan/Essigester als Elutionsmittel gereinigt.
 Ausbeute: 0,9 g = 25,9 % der Theorie
 n_D^{20} : 1,5342

Herstellung des Ausgangsmaterials für Beispiel 3

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinylthio)-essigsäure-methylester

5 25 g (230 mmol) Thioglykolsäuremethylester werden in 250 ml Dimethylformamid vorgelegt und mit 16,3 g (115 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 20 minütigem Rühren bei Raumtemperatur setzt man 50 g (230 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin und erwärmt drei Stunden auf 90 °C. Man gibt das Reaktionsgemisch auf Wasser, extrahiert mit Essigester, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet 10 über Magnesiumsulfat, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert das so erhaltene Rohprodukt aus Diisopropylether um.

Ausbeute: 44,6 g = 79,4 % der Theorie

Fp.: 67-69°C

15

Beispiel 4**2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyloxy)-3-fluor-3-methylbutansäuremethylester**

20 4 g (26,6 mmol) 3-Fluor-2-hydroxy-3-methylbutansäuremethylester und 5,81 g (26,6 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin werden in 75 ml Dimethylformamid bei 20 °C gelöst und mit 1,84 g (13,3 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Man röhrt die Suspension 5 Stunden bei 20 °C und erwärmt danach eine Stunde auf 60°C. Das Reaktionsgemisch wird auf 150 ml Eiswasser gegeben und dreimal mit je 75 ml 25 Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der so erhaltene Feststoff wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigestergemischen gereinigt. Ausbeute: 2,9 g = 37,7 % der Theorie
Fp.: 73-74°C

30

Beispiel 5

mit

2-(4,6-Dimethoxy-2-pyridinyloxy)-3-fluor-3-methylbutansäure

35 2 g (6,9 mmol) 2-(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyloxy)-3-fluor-3-methylbutansäuremethylester werden in einem Gemisch von 20 ml Wasser und 10 ml Methanol gelöst, mit 387 mg (6,9 mmol) Kaliumhydroxyd versetzt und 4 Stunden bei 50°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 50 ml Wasser gegeben und mit 50 ml Essigester extrahiert. Danach säuert man die wäßrige Phase mit Salzsäure auf pH 2 an und extrahiert 40 diese dreimal mit je 100 ml Essigester. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt.

Ausbeute: 1,0 g = 54,5 % der Theorie

Fp.: 107-108°C

In analoger Weise wurden auch die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen 45 Formel I hergestellt:

50

55

Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
5							
6	3-Pyridyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 191-193°C
7	2-(N-Me- thyl)-indolyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 148-149°C
10							
8	Phenyl	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 126-127°C
9	3-Methoxy- phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 141-144°C
15							
10	4-Methoxy- phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 91-92°C
11	4-Methoxy- phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 132-133°C
20							
12	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 89-90°C
13	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 80-81°C (S-Isomeres)
25							
14	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 153-154°C (S-Isomeres)
15	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 83-84°C (R-Isomeres)
30							
16	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 148-149°C (R-Isomeres)
35							
17	2-Thienyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 87-88°C
18	2-Thienyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 136-137°C
19	Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 82-84°C
40							
20	4-Fluor- phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 92-95°C
21	4-Fluor- phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 134-138°C
45							
22	3-Pyridyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 66-67°C
23	Phenyl	CH ₃	SCH ₃	SCH ₃	0	N	Fp.: 79-81°C
24	2,6-Di- fluorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 78-80°C
50							

	<u>Beispiel</u>	<u>A</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Physikalische Konstante</u>
	<u>Nr.</u>							
5	25	2,6-Di-fluorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 189-192°C
10	26	4-Trifluor-methylphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 117-119°C
15	27	4-Trifluor-methylphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 152-155°C
20	28	3-Thienyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 94-95°C
25	29	3-Thienyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 147-148°C (Zers.)
30	30	4-Brom-phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 104-105°C
35	31	4-Brom-phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 168-170°C
40	32	3,5-Di-fluorphenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 125-126°C
45	33	3,5-Di-fluorphenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128-131°C
50	34	CH=CH ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	R _f -Wert: 0,92 (in Essigester)
55	35	CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	R _f -Wert: 0,26 (in Essigester)
	36	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	NHCH ₃	O	N	Schaum
								Fp.: ab 59°C
	37	Phenyl	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃	O	N	Fp.: 125-130°C
	38	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	O	N	Fp.: 94-98°C
	39	CH ₂ -CH=CH ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 91-94°C
	40	Phenyl	Benzyl	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 123-124°C
	41	2-Naphthyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 129-130°C
	42	2-Naphthyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 170-171°C
	43	1-Naphthyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 126-127°C
	44	1-Naphthyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 169-171°C
	45	Phenyl	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	CH	Fp.: 135-137°C
	46	Phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 94-95°C

s	Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
10	47	Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	Fp.: 158-160°C
	48	2-Thienyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 101-103°C
	49	CH=CH-CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 60-61°C
15	50	CH=CH-CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 126-128°C
	51	2-Nitro-phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 103°C
20	52	2-Nitro-phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 162°C
	53	2-Chlor-phenyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 118°C
25	54	2-Chlor-phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 180°C
	55	Phenyl	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0	CH	Fp.: 59-61°C
	56	Phenyl	H	SCH ₃	SCH ₃	0	CH	n ²⁰ _D : 1.5745
30	57	Phenyl	H	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0	CH	Fp.: 158-160°C
	58	Cyclopropyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 83-84°C
	59	Cyclopropyl	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 147-148°C
35	60	CF(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 73-74°C
	61	CF(CH ₃) ₂ -Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 106°C
40	62	C(CH ₃) ₂ - (OCH ₃)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 102-103°C
	63	CCl(CH ₃) ₂	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 109°C
	64	C(CH ₃) ₂ - (OCH ₃)	H	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 139-141°C
45	65	CF(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	N	n ²⁰ _D : 1.4754
	66	CCl(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 95-96°C
	67	1-Fluor-cyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 99-100°C
50	68	CF(CH ₃) ₂ -Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	N	Fp.: 79-80°C
55	69	1-Methoxy-cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	CH	Fp.: 72-75°C

s	Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
10	70	1-Methoxy- cyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128-130°C
15	71	CF(CH ₃) Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 135-136°C
20	72	1-Fluor- cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 89-90°C
25	73	C(CH ₂ CH ₃) (CH ₃)(OCH ₃)	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 72-74°C
30	74	C(OCH ₂ CH ₃) (CH ₃)(Phenyl)	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	H	Fp.: 71-72°C
35	75	1-Fluor- cyclohexyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 140-141°C
40	76	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	n _D ²⁰ : 1.5374
45	77	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 57-59°C
50	78	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
55	79	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	80	CF(CH ₃) Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	81	C(OCH ₂ CH ₃) (CH ₃)(Phenyl)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 128-130°C
	82	C(OCH ₂ CH ₃) (CH ₃)(Phenyl)	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	83	C(OCH ₂ CH ₃) (CH ₃)(Phenyl)	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	84	CCl(CH ₃) Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	
	85	CCl(CH ₃) Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 103-105°C
	86	CCl(CH ₃) Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	87	CCl(CH ₃) Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
	88	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	

Beispiel Nr.	A	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Physikalische Konstante
89	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
90	CHF-Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
91	CHF-Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
92	CF(CH ₃) ₂ - Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
93	CF(CH ₃) ₂ - Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	CH	
94	CF(CH ₃) ₂ - Phenyl	H	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
95	CF(CH ₃) ₂ - Phenyl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S	N	
96	1-Fluor- cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 138-140°C
97	1-Fluor- cyclopentyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
98	1-Fluor- cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
99	1-Fluor- cyclohexyl	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	O	N	n _D ²⁰ : 1,4963
100	1-Fluor- cyclohexyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	
101	CF(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	OCH ₃	O	N	n _D ²⁰ : 1,4747
102	C(CH ₂ CH ₃) ₂ - (CH ₃) ₂ OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 137-140°C
103	1-Methoxy- cyclopentyl	H	OCH ₃	OCH ₃	O	CH	Fp.: 150-153°C

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen:

50 Beispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 1,0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigten zwei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Sonnenblume bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = keine Schädigung
1 = 1 - 24 % Schädigung
2 = 25 - 74 % Schädigung
3 = 75 - 89 % Schädigung
5 4 = 90 - 100 % Schädigung
HELAN = *Helianthus annuus*
ABUTH = *Abutilon theophrasti*
GALAP = *Galium aparine*
SEBEX = *Sesbania exaltata*
10 SOLSS = *Solanum* sp.
VERPE = *Veronica persica*

15		H	A	G	S	S	V
		E	B	A	E	O	E
		L	U	L	B	L	R
		A	T	A	E	S	P
		N	H	P	X	S	E
20		<hr/>					
		<hr/>					
25	Beispiel 12	1	3	3	3	3	3
	Beispiel 49	0	3	3	2	3	3
	Beispiel 50	1	3	3	3	3	3
30	Unbehandelt	0	0	0	0	0	0

Vergleichsmittel

35 2-(4-Isopropyl-4-methyl- 3 2 3 2 3 2
5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-
4(5)-methylbenzoësäure-
40 methylester

45 Beispiel B

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 1,0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigten drei Wochen nach der Behandlung die erfundungsgemäßen Verbindungen eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Sojabohne, Baumwolle, Sonnenblume, Weizen und Mais bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

55 In der folgenden Tabelle

- 0 = keine Schädigung
- 1 = 1 - 24 % Schädigung
- 2 = 25 - 74 % Schädigung
- 3 = 75 - 89 % Schädigung

4 = 90 - 100 % Schädigung

GLXMA = Glycine maxima

GOSHI = Gossypium hirsutum

HELAN = Helianthus annuus

5 TRZAX = Triticum aestivum

ZEAMX = Zea mays

PANSS = Panicum maximum

GALAP = Galium aparine

SOLSS = Solanum sp.

10 VERPE = Veronica persica

	G	G	H	T	Z	P	G	S	V
	L	O	E	R	E	A	A	O	E
	X	S	L	Z	A	N	L	L	R
	M	H	A	A	M	S	A	S	P
	A	I	N	X	X	S	P	S	E

15

Erfindungsgemäße

Verbindungen

20

Beispiel 12

1 0 1 0 1 3 3 4 3

Beispiel 48

1 0 0 0 - - 3 3 4

25

Unbehandelt

0 0 0 0 0 0 0 0 0

30

Vergleichsmittel

2-(4-Isopropyl-4-methyl-

3 2 3 2 3 3 3 4 4 3

35

5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-

4(5)-methylbenzoësäure-

methylester

40

Beispiel C

45 Im Gewächshaus wurde die in der Tabelle aufgeführte Verbindung mit der ebenfalls erwähnten Aufwandmenge appliziert. Hierzu wurde der Wirkstoff in Form von Zubereitungen in Gefäße mit 1500 ml Wasser gegeben. Die Testpflanzenarten wurden im 2- bis 5-Blatt-Stadium eingesetzt. Drei Wochen nach der Applikation wurde die Schädigung der Pflanzen bonitiert. Die erfundungsgemäße Verbindung zeigte eine starke Wirkung gegen wichtige Reisunkräuter bei gleichzeitiger Selektivität zu Wasserreis.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

50 0 = keine Schädigung

1 = schwache Schädigung

2 = mittlere Schädigung

3 = starke Schädigung

4 = total vernichtet

55 ORYSA = Oryza sativa

ECHCG = Echinochloa crus-galli

SAGPY = Sagittaria pygmaea

SCPJU = Scirpus juncoides

MOOVA = Monochoria vaginalis

CYPSE = Cyperus serotinus

	O	E	S	S	H	C
5	R	C	A	C	O	Y
	Y	H	G	P	O	P
10	S	C	P	J	V	S
	A	G	Y	U	A	E
15	Beispiel 12	1,0	0	3	4	4

Beispiel D

20 Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 1.0 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigten drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut.

25 In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = keine Schädigung

1 = 1 - 24 % Schädigung

2 = 25 - 74 % Schädigung

3 = 75 - 89 % Schädigung

30 4 = 90 - 100 % Schädigung

AVEFA = Avena fatua

SETVI = Setaria viridis

CYPES = Cyperus esculentus

ABUTH = Abutilon theophrasti

35 IPOSS = Ipomoea purpurea

MATCH = Matricaria chamomilla

POLSS = Polygonum sp.

SOLSS = Solanum sp.

VERPE = Veronica persica

40 VIOSS = Viola sp.

45

50

55

	A S C A I H P S V V
5	V E Y B P A O O F I
	E T P U O T L L R O
	F V E T S C S S P S
10	A I S H S H S S E S

	Beispiel 4	3 4 4 3 3 3 - - - -
15	Beispiel 5	3 4 4 3 3 4 - - - -
	Beispiel 15	3 4 3 3 3 4 3 3 4 4
	Beispiel 28	3 3 3 - 3 - 3 3 3 4
20	Beispiel 58	- 3 3 3 3 3 - - - -
	Beispiel 59	- 4 3 3 3 3 - - - -
25	Unbehandelt	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

30 **Beispiel E**

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu 35 diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigte zwei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Baumwolle bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 40 0 = keine Schädigung
- 1 = 1 - 24 % Schädigung
- 2 = 25 - 74 % Schädigung
- 3 = 75 - 89 % Schädigung
- 4 = 90 - 100 % Schädigung
- 45 GOSHI = Gossypium hirsutum
- ALOMY = Alopecurus myosuroides
- PANSS = Panicum maximum
- ABUTH = Abutilon theophrasti
- IPOSS = Ipomoea purpurea
- 50 POLSS = Polygonum sp.
- SOLSS = Solanum sp.
- VERPE = Veronica persica
- VIOSS = Viola sp.

	G	A	P	A	I	P	S	V	V
5 Erfindungsgemäße Verbindung	O	L	A	B	P	O	O	E	I
	S	O	N	U	O	L	L	R	O
	H	M	S	T	S	S	S	P	S
	I	Y	S	H	S	S	S	E	S
10 Beispiel 4	1	3	3	4	3	3	3	3	3
15 Unbehandelt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20 Vergleichsmittel (gemäß EP-Anmeldung 0 347 811) Verbindung Nr. 243	0	1	1	1	0	1	2	1	0

25 Beispiel F

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsion mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigte 30 zwei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Baumwolle bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

- 0 = keine Schädigung
- 35 1 = 1 - 24 % Schädigung
- 2 = 25 - 74 % Schädigung
- 3 = 75 - 89 % Schädigung
- 4 = 90 - 100 % Schädigung
- GOSHI = Gossypium hirsutum
- 40 AGRRE = Elymus repens
- BROTE = Bromus tectorum
- SETVI = Setaria viridis
- PANSS = Panicum maximum
- SORHA = Sorghum halepense
- 45 ABUTH = Abutilon theophrasti
- GALAP = Galium aparine
- IPOSS = Ipomoea purpurea
- MATCH = Matricaria chamomilla
- POLSS = Polygonum sp.
- 50 SEBEX = Sesbania exaltata
- VERPE = Veronica persica

5 **Erfindungsgemäße
Verbindung**

G	A	B	S	P	S	A	G	I	H	P	S	V
O	G	R	E	A	O	B	A	P	A	O	E	E
S	R	O	T	N	R	U	L	O	T	L	B	R
H	E	T	V	S	H	T	A	S	C	S	E	P
I	E	E	I	S	A	H	P	S	H	S	X	E

10 **Beispiel 5**

1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

15 **Unbehandelt**

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Vergleichsmittel

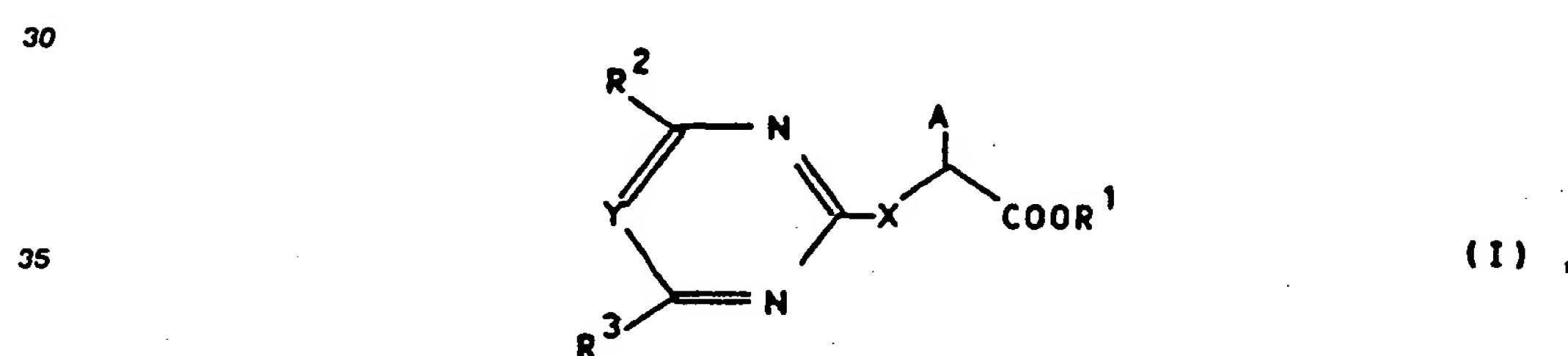
(gemäß EP-Anmeldung 0 347 811)

20 **Verbindung Nr. 4**

0	1	0	2	2	2	0	2	0	0	1	2	2
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

25 **Ansprüche**

1. Substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

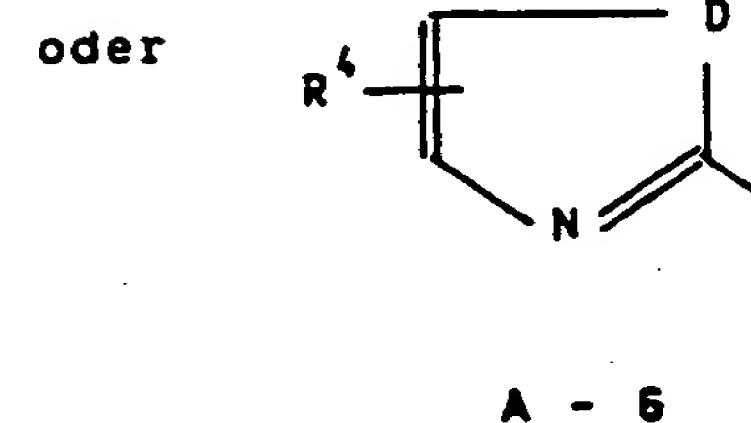
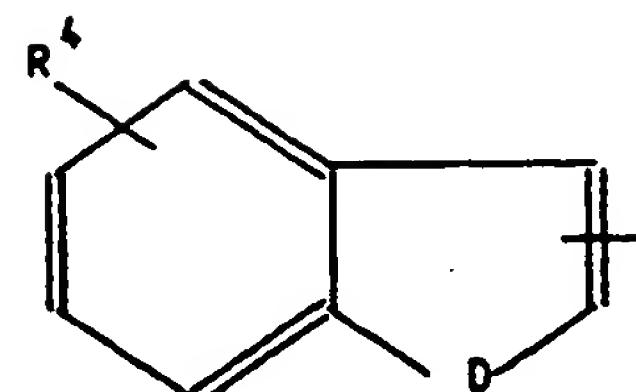
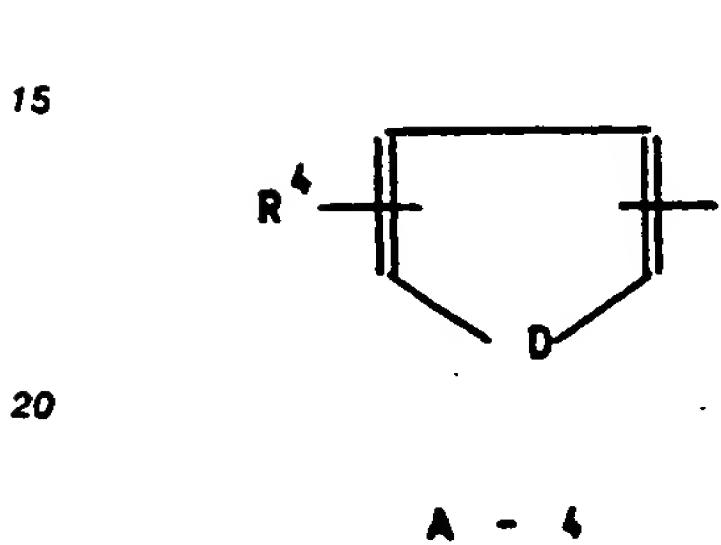
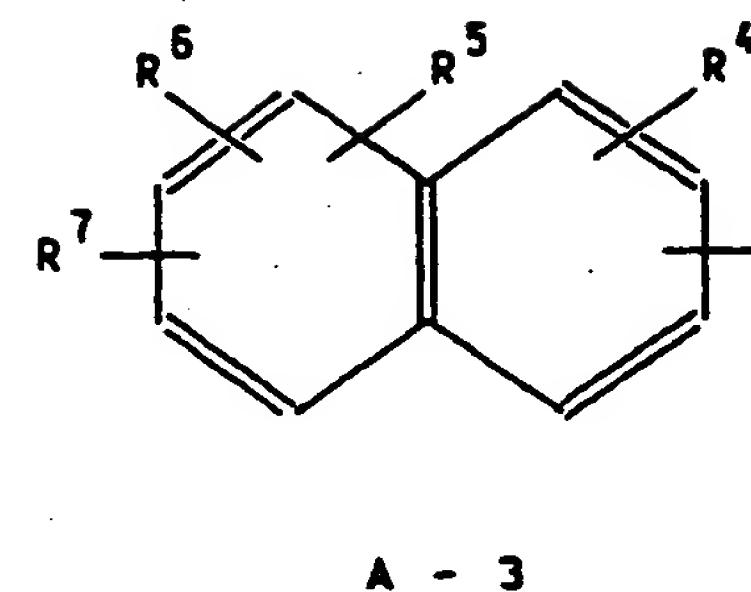
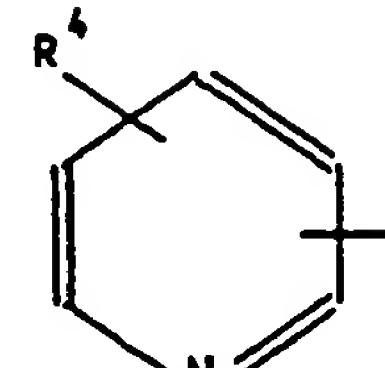
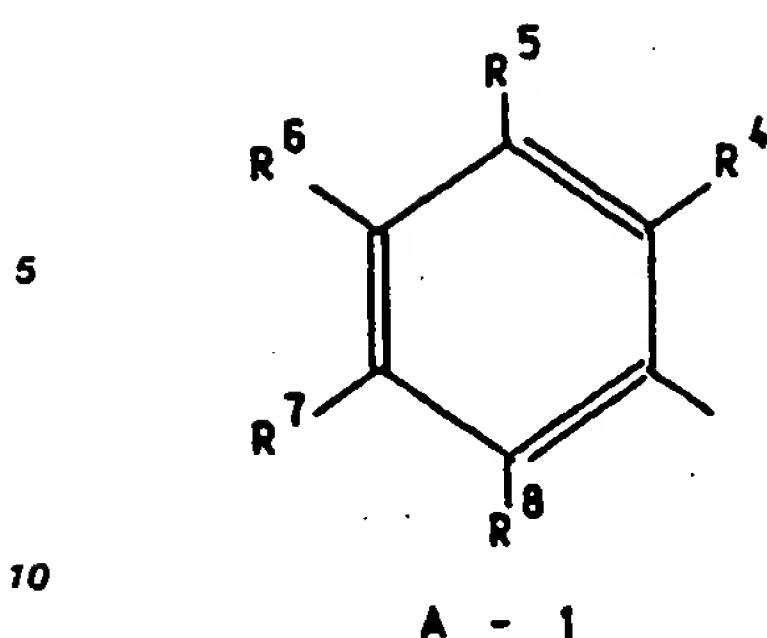


40 in der
A eine der Gruppen A - 1 bis A - 6 der allgemeinen Formeln

45

50

55



25 einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₁-C₆-Alkylrest, einen unverzweigten C₂-C₆-Alkenylrest, einen Cyclopropylrest, einen durch C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten C₃-C₆-Cycloalkylrest oder einen am aliphatischen Kohlenstoffatom durch Wasserstoff oder Methyl und C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Benzylrest.

D ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine Gruppe -NR⁹-.

30 R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest oder einen Benzylrest,

R² einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthiorest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom,

R³ einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen C₁-C₄-Alkylthio rest, einen C₁-C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest oder ein Halogenatom, mit der Einschränkung, daß die Reste R² und R³ nicht beide Methyl und nicht einer Methyl und der andere tert.-Butyl bedeuten, wenn A unsubstituiertes Phenyl, X Schwefel und Y eine Methingruppe sind.

R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁶ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest, R⁷ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁸ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Alkoxyrest, einen Aminorest, einen Di-C₁-C₄-alkylaminorest, einen Nitrorest, ein Halogenatom, einen Trifluormethylrest oder einen Phenylrest,

R⁹ ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest,

X ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom, mit der Einschränkung, daß X nicht Sauerstoff bedeutet, wenn A Allyl ist, und

Y eine Methingruppe oder ein Stickstoffatom, mit der Einschränkung, daß Y keine Methingruppe bedeutet, wenn A 1-Chlorethyl oder 1-Methyl-2,2,2-trifluorethyl ist,

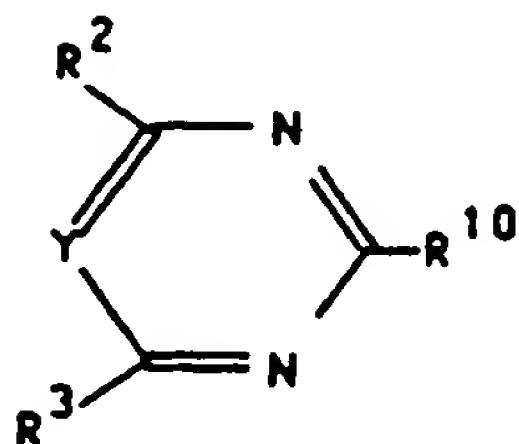
bedeuten, sowie deren Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und organischen Ammoniumsalze und deren optische Isomere.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

A) Verbindungen der allgemeinen Formel II

55

5

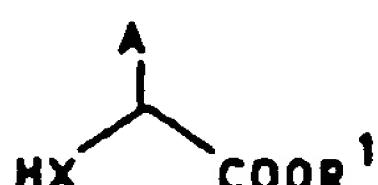


(III),

10

in der R^2 , R^3 und Y die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben und R^{10} für ein Halogenatom, eine Alkylsulfonylgruppe oder eine Phenylsulfonylgruppe steht, mit Verbindungen der allgemeinen Formel III

15

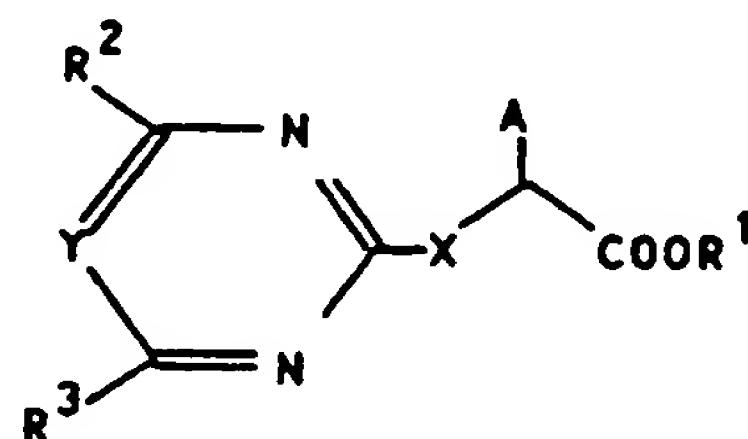


(III),

20

in der A, R^1 und X die unter der allgemeinen Formel I genannten Bedeutungen haben, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart einer geeigneten Base umgesetzt, oder
B) Verbindungen der allgemeinen Formel IV

25



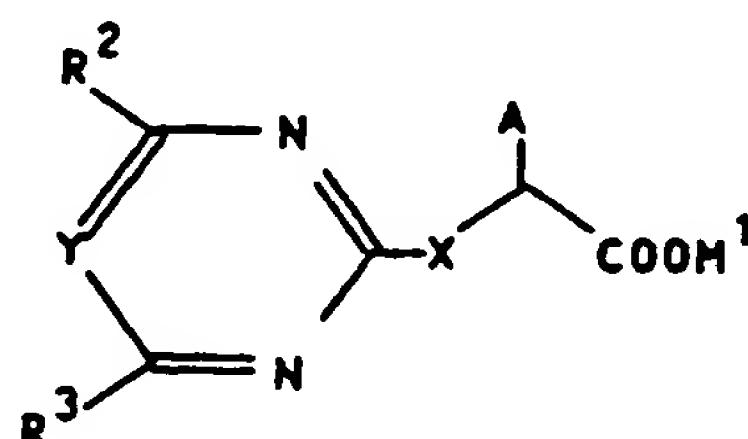
(IV),

30

in der A, R^1 , R^2 , R^3 , X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in einem geeigneten polaren Lösungsmittel mit einer Alkalimetallbase oder einen Erdalkalimetallbase zu Verbindungen der allgemeinen Formel V

35

40



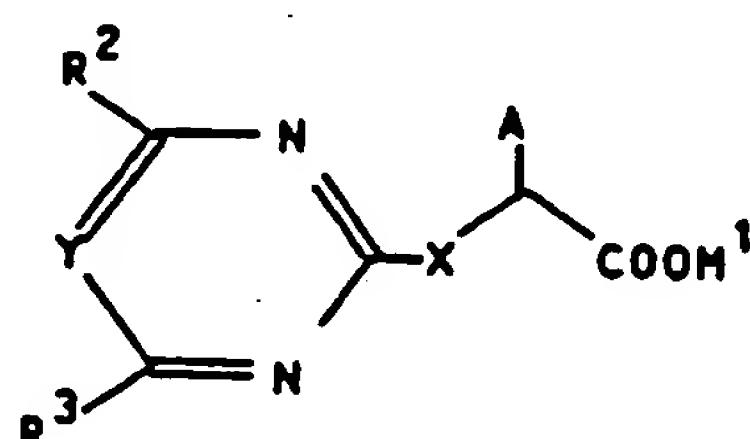
(V),

45

in der A, R^2 , R^3 , X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M^1 für ein Alkalimetallatom oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms steht, umgesetzt, oder
C) Verbindungen der allgemeinen Formel V

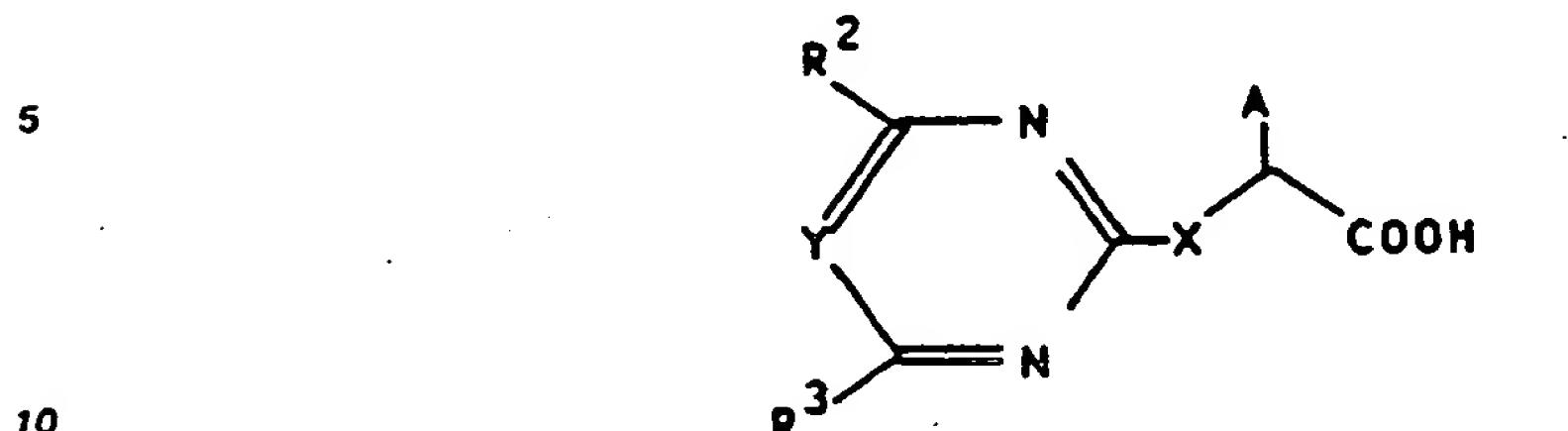
50

55

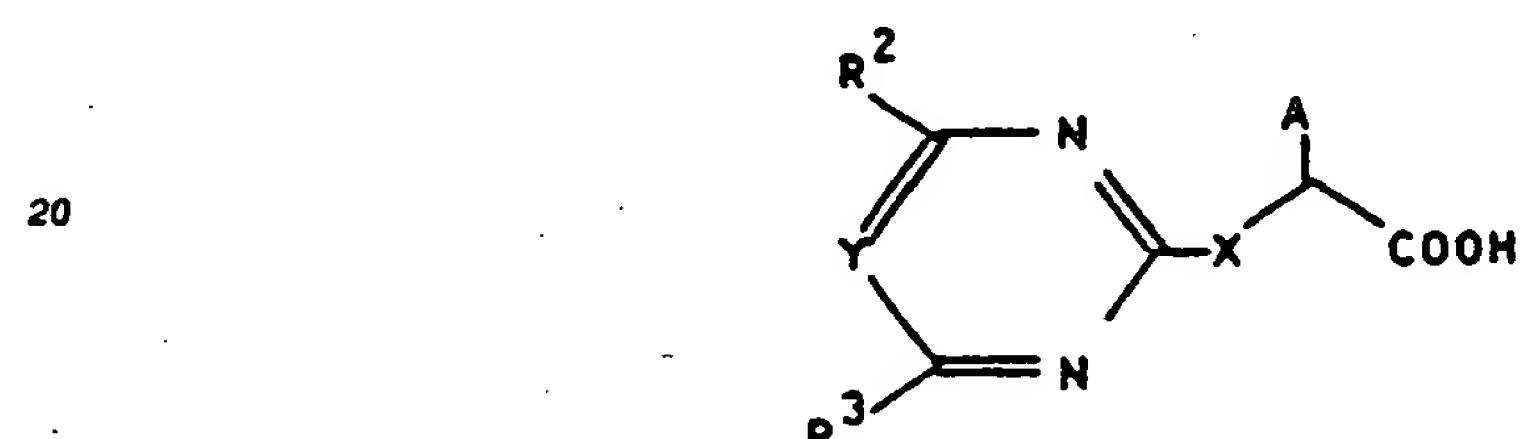


(V),

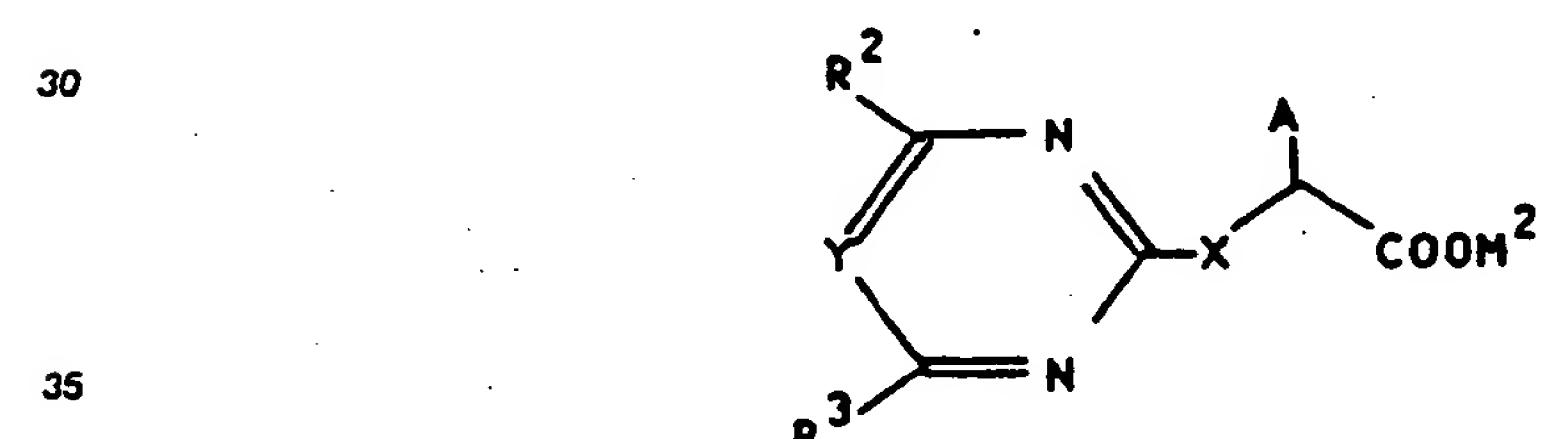
in der A, R², R³, M¹, X und Y die unter der allgemeinen Formel V angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Säure in einem geeigneten Lösungsmittel zu Verbindungen der allgemeinen Formel VI



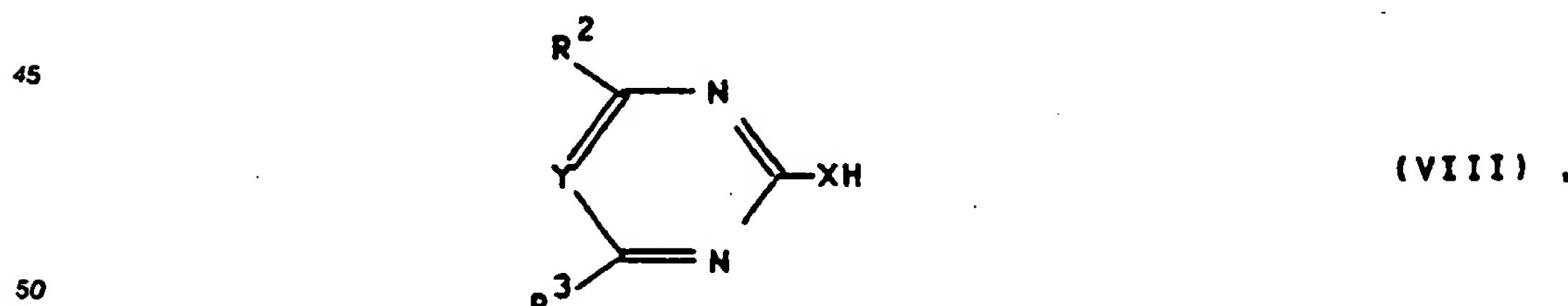
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt,
oder
15 D) Verbindungen der allgemeinen Formel VI



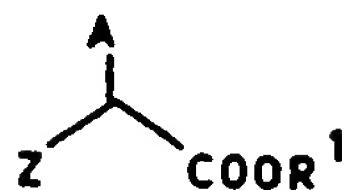
in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer geeigneten Base in einem geeigneten Lösungsmittel zu einer Verbindung der allgemeinen Formel VII



in der A, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und M²
40 für ein Alkalimetallatom, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallatoms oder eine organische Ammoniumgruppe steht, umsetzt, oder
E) Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



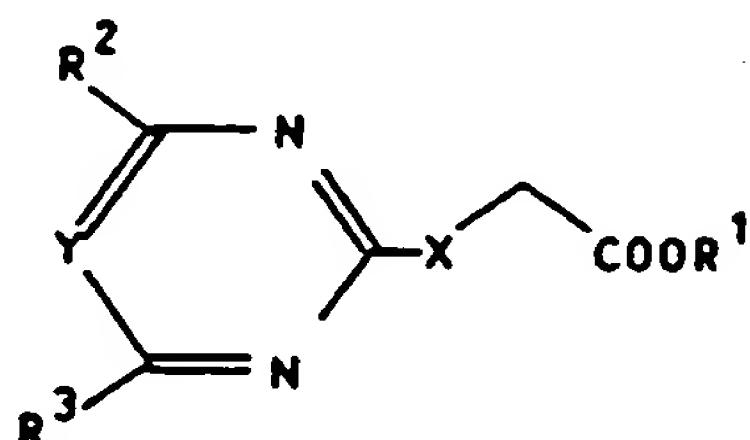
in der R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer
55 Verbindung der allgemeinen Formel IX



(IX),

5 in der A und R' die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z für ein Halogenatom oder eine Alkylsulfonyloxygruppe steht, in Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels und einer geeigneten Base umsetzt, oder
F) eine Verbindung der allgemeinen Formel X

10



(X),

15

20 in der R¹, R², R³, X und Y die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XI
A¹ - R¹⁰ (XI),
in der A¹ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen für A mit Ausnahme der Gruppen A - 1 bis A - 6 hat und R¹⁰ für ein Halogenatom, eine Alkylsulfonyloxygruppe oder Phenylsulfonyloxygruppe in einem geeigneten Lösungsmittel in Anwesenheit einer geeigneten Base umsetzt.
3. Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß dem Anspruch 1.
4. Verwendung von Mitteln gemäß dem Anspruch 3 zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkräuter in landwirtschaftlichen Hauptkulturen.
30 5. Verwendung von Mitteln gemäß dem Anspruch 3 zur Bekämpfung eines Pilzbefalles in landwirtschaftlichen Kulturen.
6. Verwendung von Mitteln gemäß Anspruch 3 zur Wachstumsbeeinflussung von Kulturpflanzen.
7. Verfahren zur Herstellung von Mitteln mit herbizider, fungizider und wachstumsregulierender Wirkung,
35 dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß dem Anspruch 1 mit Träger- und/oder Hilfsstoffen vermischt.

40

45

50

55

EP 0409368 (2)
A01N43/54-A01N43/66-C07D232/60-
(C07D251/16)-(C07D251/34)-
(C07D251/38)-(C07D251/46)-
(C07D401/12+239B+213)-
++++++
(C07D403/12+239B+209C)-
(C07D409/12+333B+239B)-



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 409 368 A3**

TENTANMELDUNG

-10-* - C07D409/12+333B+239B

②1) Anmeldenummer: 90250184.0

②2) Anmeldetag: 19.07.90

⑤1) Int. Cl.⁵: **C07D 239/60, C07D 401/12,**
C07D 251/30, C07D 251/38,
C07D 403/12, C07D 405/12,
C07D 409/12, C07D 251/46,
A01N 43/54, A01N 43/66

③0) Priorität: 19.07.89 DE 3924259
22.03.90 DE 4009481

④3) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.91 Patentblatt 91/04

④4) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

④8) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 24.07.91 Patentblatt 91/30

⑦1) Anmelder: **SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT**
Berlin und Bergkamen
Müllerstrasse 170/178 Postfach 65 03 11
W-1000 Berlin 65(DE)

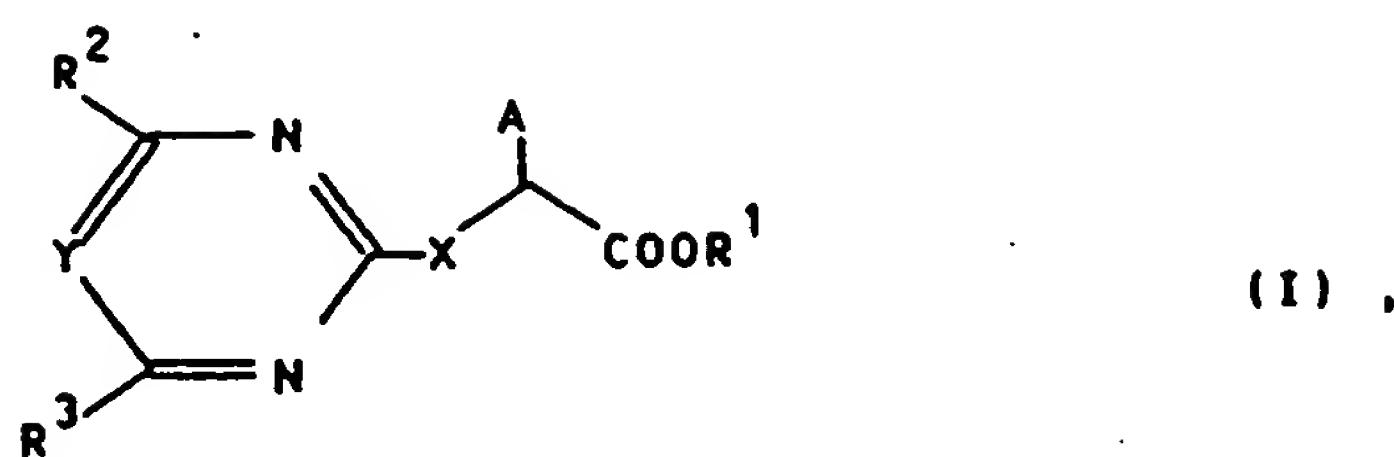
⑦2) Erfinder: Wegner, Peter, Dr.
Münchener Strasse 3
W-1000 Berlin 28(DE)
Erfinder: Harde, Christoph, Dr.
Südwestkorso 61
W-1000 Berlin 41(DE)
Erfinder: Nordhoff, Erhard, Dr.

Markelstrasse 45
W-1000 Berlin 41(DE)
Erfinder: Krüger, Anita, Dr.
Schluchseestrasse 65
W-1000 Berlin 28(DE)
Erfinder: Krüger, Gabriele, Dr.
Bachstrasse 3
W-1000 Berlin 21(DE)
Erfinder: Tarara, Gerhard, Dr.
Sprengelstrasse 36
W-1000 Berlin 65(DE)
Erfinder: Heinrich, Nikolaus, Dr.
Berliner Strasse 14a
W-1000 Berlin 37(DE)
Erfinder: Rees, Richard, Dr.
Speerweg 8
W-1000 Berlin 28(DE)
Erfinder: Johann, Gerhard, Dr.
Hermsdorfer Damm 147
W-1000 Berlin 28(DE)
Erfinder: Kötter, Clemens, Dr.
LaurInsteig 26
W-1000 Berlin 28(DE)

⑤4) Substituierte alfa-Pyrimidinyloxy-(thio)-und alfa-Triazinyloxy (thio)- carbonsäurederivate, Verfahren
zu ihrer Herstellung und Ihre Verwendung als Mittel mit herbizider, fungizider und
pflanzenwachstumsregulierender Wirkung.

⑤7) Die Erfindung betrifft neue substituierte α -Pyrimidinyloxy(thio)- und α -Triazinyloxy(thio)carbonsäurederivate
der allgemeinen Formel I

EP 0 409 368 A3



in der A, R¹, R², R³, X und Y die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider, fungizider und pflanzenwachstumsregulierender Wirkung.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 223 406 (KUMIAI et al.) • Seiten 3-4; Ansprüche 1,7 -----	1,3	C 07 D 239/60 C 07 D 401/12
E	EP-A-0 400 741 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) • Seiten 3-4; Seiten 10-12, Beispiele 3,4,6,9-11; Seiten 14-23, Beispiele 12-17,19,27-36,38-40,71-77; Ansprüche -----	1-4	C 07 D 251/30 C 07 D 251/38 C 07 D 403/12 C 07 D 405/12 C 07 D 409/12
D,P,X	EP-A-0 347 811 (KUMIAI et al.) • Seiten 3-4; Seite 30, Ansprüche -----	1-4	C 07 D 251/46 A 01 N 43/54 A 01 N 43/66
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)			
C 07 D 239/00 C 07 D 251/00 C 07 D 401/00 C 07 D 403/00 C 07 D 409/00			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	22 April 91	ENGLISH R.F.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A: technologischer Hintergrund
- O: nichtschriftliche Offenbarung
- P: Zwischenliteratur
- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

D: in der Anmeldung angeführtes Dokument

L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie,
Übereinstimmendes Dokument